

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE-DETECTING APPARATUS HAVING POLARIZED RARE GAS-PRODUCING APPARATUS AND METHOD FOR MEASURING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE USING THE APPARATUS

Patent number: JP11248809

Publication date: 1999-09-17

Inventor: HATTORI MINEYUKI; HIRAGA TAKASHI; MORIYA TETSUO

Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN.; HATTORI MINEYUKI; HIRAGA TAKASHI; MORIYA TETSUO

Classification:

- international: G01R33/28; A61B5/055; G01R33/26; G01N24/08

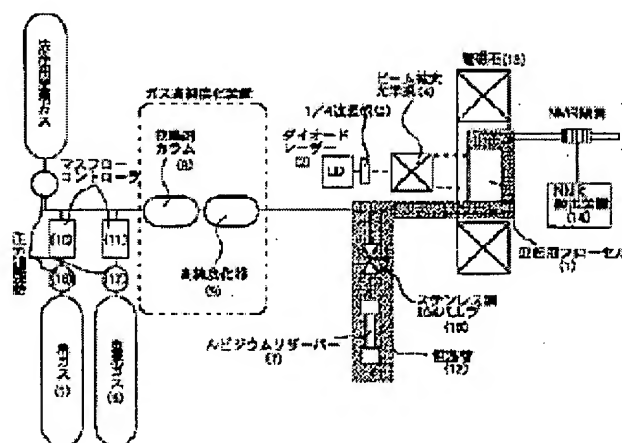
- european:

Application number: JP19980067880 19980303

Priority number(s): JP19980067880 19980303

Abstract of JP11248809

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polarized rare gas safely by passing a mixed gas of a rare gas, an optical pumping catalyst and a quencher gas in one direction in a flow cell, radiating an stimulation light and applying a magnetic field. **SOLUTION:** Flow rates of a rare gas and a quencher gas passing through pressure adjusters 16, 17 are adjusted by mass flow controllers 10, 11 respectively. After impurities are removed from the gases through highly purifying devices 8, 9, the gases are mixed with an optical pumping agent steam volatilizing from an optical pumping agent storage container and introduced in an stimulation flow cell 1. the rare gas is preferably xenon 129, helium 3 or the like, the quencher gas is preferably nitrogen gas, hydrogen or the like, and the optical pumping agent is preferably cesium, rubidium or the like. A diode laser light 2 is radiated perpendicularly in a circulation direction of the gas in the flow cell 1. An electromagnet 13 is arranged so that a line of magnetic force passes perpendicularly to an irradiation face. the rare gas polarized at the flow cell 1 is introduced to a nuclear magnetic resonance-detecting apparatus 14, where a nuclear magnetic resonance is measured.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

特開平11-248809

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 R 33/28

G 0 1 N 24/02

A

A 6 1 B 5/055

A 6 1 B 5/05

3 0 0

G 0 1 R 33/26

G 0 1 N 24/00

P

G 0 1 N 24/08

24/08

5 1 0 A

審査請求 有 請求項の数25 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-67880

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月3日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年10月9日 発行の「第36回NMR討論会講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長

(71) 出願人 598036078

服部 峰之

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(71) 出願人 597007732

平賀 隆

茨城県つくば市春日1丁目一番地101棟308号室

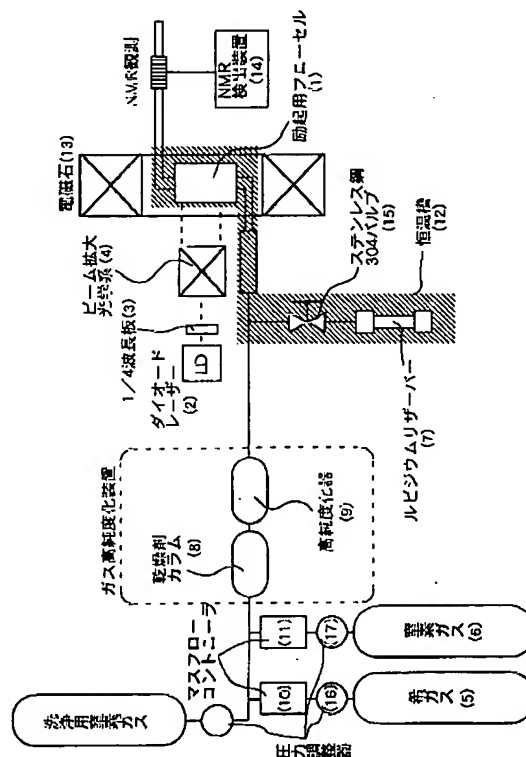
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏極希ガスの製造装置を有する核磁気共鳴検出装置並びにその装置を用いる核磁気共鳴測定方法

(57) 【要約】

【課題】 高い偏極率で偏極希ガスを発生し、偏極率を減少させずに検出感度の高い時間の短い極微小領域での検出を可能とし、核磁気共鳴測定を行う。

【解決手段】 フローセル1内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル1内には1/4波長板3を通したダイオードレーザ2からの励起光を照射し、かつ励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石13を配置して磁場を印加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする偏極希ガスの製造装置。

【請求項2】混合気体として希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスをを用いたことを特徴とする請求項1記載の偏極希ガス製造装置。

【請求項3】フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置したことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の偏極希ガス製造装置。

【請求項4】励起光を拡大して照射面全面に平行に照射することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の偏極希ガス製造装置。

【請求項5】フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の偏極希ガス製造装置。

【請求項6】フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする偏極希ガスの製造方法。

【請求項7】混合気体として希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスをを用いた請求項6記載の偏極希ガス製造方法。

【請求項8】フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置したことを特徴とする請求項6又は請求項7記載の偏極希ガス製造方法。

【請求項9】励起光を拡大して照射面全面に平行に照射することを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の偏極希ガス製造方法。

【請求項10】フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射することを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の偏極希ガス製造方法。

【請求項11】請求項1記載の偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする核磁気共鳴検出装置。

【請求項12】請求項2記載の偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする核磁気共鳴検出装置。

【請求項13】請求項3記載の偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする核磁気共鳴検出装置。

【請求項14】請求項4記載の偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする核磁気共鳴検出装置。

【請求項15】請求項5記載の偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする核磁気共鳴検出装置。

【請求項16】請求項11記載の核磁気共鳴検出装置を用いたことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。

【請求項17】請求項12記載の核磁気共鳴検出装置を用いたことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。

【請求項18】請求項13記載の核磁気共鳴検出装置を用いたことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。

【請求項19】請求項14記載の核磁気共鳴検出装置を

用いたことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。

【請求項20】請求項15記載の核磁気共鳴検出装置を用いたことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。

【請求項21】フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする偏極希ガスをを用いた核磁気共鳴測定方法。

【請求項22】混合気体として希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスをを用いたことを特徴とする請求項21記載の偏極希ガスをを用いた核磁気共鳴測定方法。

【請求項23】フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置したことを特徴とする請求項21又は請求項22記載の偏極希ガスをを用いた核磁気共鳴測定方法。

【請求項24】励起光を拡大して照射面全面に平行に照射することを特徴とする請求項21～23のいずれか1項に記載の偏極希ガスをを用いた核磁気共鳴測定方法。

【請求項25】フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射することを特徴とする請求項21～24のいずれか1項に記載の偏極希ガスをを用いた核磁気共鳴測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏極している希ガスの製造装置並びにその製造方法及びその偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置並びにその装置を用いた核磁気共鳴測定方法とその偏極希ガスをを用いる核磁気共鳴測定方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】偏極しているとは、主静磁場に対する配向状態に対応する原子核の核スピンのエネルギー準位を占有するスピン数の分布が、熱平衡時におけるその分布に比べて、極端に偏っていることをいう。

【0003】そして、この偏極している状態を有する希ガスは、キセノン-129、ヘリウム-3等のスピン量子数1/2の核スピンを有する単原子分子を含む希ガスのガスおよびルビジウム、セシウム等のアルカリ金属蒸気を混合した気体に、円偏光された励起光を照射することによって、ルビジウム等の基底状態準位にある電子が光吸収により励起されて励起状態準位を経由した後に基底状態準位に戻る際に、外部から印加された磁場によって磁的に縮退が解かれた基底状態準位の内の電子準位の一方の準位に高い確率で遷移させ、ルビジウム分子等の電子スピン偏極度が高い状態を作成し、この高偏極状態のルビジウム等がキセノン等の希ガスと衝突して、この過程でルビジウム等の高偏極状態がキセノン等の希ガスの核スピン系に移動することによって得られる(W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden, and X. Zeng, Phys. Rev. A29, 3092 (1984).)。この過程は、一般に光ポンピングと呼ばれてい

る。

【0004】従来の偏極希ガス製造装置としては、光反応容器内に希ガスとアルカリ金属蒸気の混合気体を封じ込め、これに励起光の照射と磁場の印加を行うもので、例えば高密度の偏極ヘリウム-3を中性子ポーライザーとして使用することを目的として、円筒状ガラスアンプル中にヘリウム-3ガスと窒素ガスの混合気体及びアルカリ金属を封じ込んで製造する装置がある[M. E. Wagshul and T. E. Chupp, *Phy. Rev. A* 40, 4447 (1989).]。

【0005】また、キセノン-129の偏極希ガスを核磁気共鳴測定(NMR)や磁気共鳴イメージング測定(MRI)に応用したものとして、上記と同様な円筒状ガラス容器に導入したキセノン-129とルビジウムを用いて、偏極キセノン-129のNMR信号を測定する方法やこの偏極したキセノン-129核からプロトン-1核に核オーバーハウザー効果を利用してスピン分極を転送してプロトン-1のNMR信号を測定する方法[D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P. J. Grandinetti, L. Reven, and A. Pines, *Phy. Rev. Lett.* 66, 584 (1991)及びG. Navon, Y.-Q. Song, T. Room, S. Appelt, R. E. Taylor, and A. Pines, *Science* 271, 1848 (1996)]あるいは、偏極キセノン-129を動物に導入して肺などの空洞の画像を測定した例がある[M. S. Albert, G. D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saa m, C. S. Springer Jr., and A. Wishnia, *Nature* 370, 199 (1994)及び米国特許5545396(1996)]。

【0006】いずれも、偏極率を高めるための操作を、希ガス等を光反応容器内に滞留させた状態で、一方向から励起光を入射して行っている。偏極率が高まったところで、冷却してそのまま中性子ポーライザーとして使用するか、偏極希ガスをガラス容器から別の容器へ移送してNMR等測定に使用することが行われていた。

【0007】一方、ガスを流しながら偏極希ガスを製造する装置としては、例えば1,000kPa程度のヘリウム-4ガスのバッファースガスに1%のキセノン-129を混合して円筒状ガラス容器に導入し、励起光をガスの流れに対して平行に、すなわち円筒状ガラス容器の円柱底面方向より容器内ガス出口側から導入側に向かって、照射して偏極させ、偏極混合ガスを容器内ガス出口より液体窒素で冷却したデュワー内に誘導し偏極キセノン-129を固体にして分離させ、残りのヘリウム-4ガスはベントラインから排出させるものもある[B. Driehuys, G. D. Cates, E. Miron, K. Sauer, D. K. Walter and W. Happer, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1668 (1996).]。この場合も、いったんデュワー内に固体分離された偏極キセノン-129は、再度加熱してガス化し、別の偏極ガス保存用容器に移送してから使用することが行われていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のガス等を滞留させて偏極させる装置では、連続的に偏極希ガスを発生することができず、いちいち偏極ガスを別の容器に取り出してNMR装置等まで運ぶため手間がかかり、またその間に偏極率が減少するという問題点があった。

【0009】また、ガスを流しながら偏極希ガスを製造する装置においては、偏極キセノン-129分子間の衝突による偏極率の損失を少なくするため、高圧のバッファースガスを共に導入するのでガスの取り扱いが危険であること、また冷却デュワーに固化した偏極キセノン-129を再度加熱させて取り出さねばならず、操作も面倒で手間がかかりNMR測定までに時間を要すること、さらにこの発明で実際に偏極されたキセノン-129の量は5%程度と低いという問題点があった。

【0010】そこで、本発明は以上の従来技術の欠点を解消し、安全にガスを流しながら高い偏極率で偏極希ガスを製造する装置とその製造方法及び連続的に偏極希ガスを発生させた後、偏極率を減少させずに短時間でNMR測定を行える核磁気共鳴検出装置とその核磁気共鳴検出装置及び偏極させた希ガスを用いた検出感度の高い測定時間の短い極微小領域での検出が可能な核磁気共鳴測定方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1の偏極希ガス製造装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。

【0012】また、請求項2の偏極希ガス製造装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。

【0013】そして、請求項3の偏極希ガス製造装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつフローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場を印加することを特徴とする。

【0014】また、請求項4の偏極希ガス製造装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、励起光を拡大してフローセルの照射面全面に照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよい。

【0015】そして、請求項5の偏極希ガス製造装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希

ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよく、またこの励起光は拡大してフローセルの照射面全面に照射するものであってもよい。

【0016】請求項6の偏極希ガス製造方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。

【0017】また、請求項7の偏極希ガス製造方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。

【0018】そして、請求項8の偏極希ガス製造方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつフローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場を印加することを特徴とする。

【0019】また、請求項9の偏極希ガス製造方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、励起光を拡大してフローセルの照射面全面に照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよい。

【0020】そして、請求項10の偏極希ガス製造方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、かつ磁場を印加することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよく、またこの励起光は拡大してフローセルの照射面全面に照射するものであってもよい。

【0021】請求項11の核磁気共鳴検出装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする。

【0022】また、請求項12の核磁気共鳴検出装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、

フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする。

【0023】そして、請求項13の核磁気共鳴検出装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつフローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする。

【0024】また、請求項14の核磁気共鳴検出装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、励起光を拡大してフローセルの照射面全面に照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよい。

【0025】そして、請求項15の核磁気共鳴検出装置は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有することを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよく、またこの励起光は拡大してフローセルの照射面全面に照射するものであってもよい。

【0026】請求項16の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置を用いることを特徴とする。

【0027】また、請求項17の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置を用いることを特徴とする。

【0028】そして、請求項18の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつフローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置を用いることを特徴とする。

【0029】また、請求項19の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、励起光を拡大してフ

ローセルの照射面全面に照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置を用いることを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよい。

【0030】そして、請求項20の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、かつ磁場を印加させる偏極希ガス製造装置を有する核磁気共鳴検出装置を用いることを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよく、またこの励起光は拡大してフローセルの照射面全面に照射するものであってもよい。

【0031】請求項21の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒の混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させて製造した偏極希ガスを用いることを特徴とする。

【0032】また、請求項22の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加させて製造した偏極希ガスを用いることを特徴とする。

【0033】そして、請求項23の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつフローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場を印加させて製造した偏極希ガスを用いることを特徴とする。

【0034】また、請求項24の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、励起光を拡大してフローセルの照射面全面に照射し、かつ磁場を印加させて製造した偏極希ガスを用いることを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよい。

【0035】そして、請求項25の核磁気共鳴測定方法は、フローセル内に希ガスと光ポンピング用触媒又は希ガスと光ポンピング用触媒とクエンチャーガスとの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、かつ磁場を印加させて製造した偏極希ガスを用いることを特徴とする。さらにこの磁場は、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した磁場であってもよく、またこの励起光は拡大してフローセルの照射面全面

に照射するものであってもよい。

【0036】

【発明の実施の形態】フローセル内に常圧の希ガスと光ポンピング用触媒さらにクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内に特定の条件下で励起光を照射し、かつ磁場を印加させて高い偏極率で、しかも安全にガスを取り扱い、偏極希ガスを製造した後、当該偏極希ガス製造装置の後方に配置した核磁気共鳴検出装置を用いて核磁気共鳴測定を行う。

【0037】以下、図面を使って、本発明の実施の形態を説明する。図1は、この発明に係る偏極希ガス製造装置を有した核磁気共鳴検出装置の全体の構成図である。希ガスは、核スピンを有する気体ならば希ガスに限らず公知のガスのいずれも本発明に用いることができるが、特にスピン量子数が $1/2$ の核スピンを持つガス、例えばキセノン-129、ヘリウム-3等が好ましい。

【0038】また、図1においては、希ガスはボンベから供給されているが、ボンベに限らずカードル、屋外設置の大型タンクからのハウスライン、あるいは低温保存容器等公知のガス供給装置のいずれも用いることができる。

【0039】図1においては、クエンチャーガスとして窒素ガスを用いている。励起光照射で励起された光ポンピング用触媒は、自然放出で基底状態に戻る主過程のほかに、非放射遷移で基底状態に戻る副過程がある。この副過程は緩和時間が長いので、クエンチャーガスを導入することで、光ポンピング用触媒の中間準位のエネルギーをクエンチャーガスに遷移させて短時間で基底状態に戻ることができる。このクエンチャーガスはセル内に存在しなくても偏極ガスを製造することは可能であるが、存在した方がより好ましい。

【0040】クエンチャーガスには、水素、窒素などあるいは不飽和結合を有する無機ガス、あるいは不飽和結合を有する有機ガス、例えばアセチレン、ベンゼン、 π 電子系化合物等を用いることができるが、特に窒素が好ましい。図1においては、クエンチャーガスはボンベから供給されているが、ボンベに限らずカードル、屋外設置の大型タンクからのハウスライン、あるいは低温保存容器等公知のガス供給装置のいずれも用いることができる。

【0041】そして、図1においては、希ガス及びクエンチャーガスのほかに洗浄用ガスを接続しているが、洗浄用ガスは希ガス及びクエンチャーガスを導入する以前にガス配管とセル内部の水分や酸素などの不純物を除去し、さらに希ガス及びクエンチャーガスを停止させている間洗浄用ガスを流して外部からの空気や内壁から徐々に脱離してくる水分を除去するためのものである。洗浄用ガスを使用しなくても本発明の実施は可能であるが、使用することがさらに望ましい。洗浄用ガスには窒素、アルゴンなどのボンベ、カードル、屋外設置の大型タン

タからのハウスラインによる供給が可能である。

【0042】また、図1において希ガス及びクエンチャーガスは、圧力調整器で高圧から常圧付近まで圧力を下げてからフローセルに導入される。圧力は取り扱いの簡便と安全のため大気圧から1,000kPa以下が望ましく、特に大気圧から300kPaの領域が好ましい。

【0043】図1において、希ガス及びクエンチャーガスは圧力調整器を通過した後、マスフローコントローラーで流量制御される。流量調節には、流量計、ニードルバルブ付き流量計、オリフィス、マスフローメーター、マスフローコントローラーなど市販のガス流量調節装置のいずれも本発明に用いることができるが、特にマスフローコントローラーが好ましい。ガス分子間や配管壁、セル内壁への衝突による偏極希ガスの偏極率減少を防ぐため、流量は層流域又は層流と乱流の混合域が用いられるが、特に層流域が好ましい。

【0044】図1において、マスフローコントローラーを通過した希ガス及びクエンチャーガスは、ガス乾燥化装置とガス高純度化装置を通過して不純物を除いてからセルに導入される。水分、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素その他の不純物は、光ポンピング剤と反応して光ポンピングの効率を低下させたり、また、偏極した希ガスと衝突した際にスピン系を緩和させ希ガスの偏極率を減少するため、セル内に導入するガスは高純度が望ましい。

【0045】ガス乾燥化装置はガス中の水分を除去するためのもので、本発明において使用しなくてもガス高純度化装置のみでガスを精製することは可能だが、ガス高純度化装置の使用寿命を延ばすことを考慮すると使用することが好ましい。ガス乾燥化装置にはモレキュラーシーブやシリカゲル等の公知の吸着剤いずれも本発明に用いることができるが、特にあらかじめ加熱乾燥させたモレキュラーシーブが好ましい。

【0046】ガス高純度化装置はさらに酸素、二酸化炭素、一酸化炭素その他の反応性不純物を除くために使用するもので、ゲッター型、レジン型、金属錯体型等市販のガス精製器のいずれも本発明に使用することができる。

【0047】そして、図1において、ガス高純度化装置を通過した希ガス及びクエンチャーガスは、光ポンピング剤貯蔵容器から蒸発した光ポンピング剤蒸気と混合されてセルに導入される。光ポンピング剤とは、円偏光された励起光を照射することによって、基底状態準位にある電子が光吸収により励起されて励起状態準位を経由した後、基底状態準位に戻る際に、外部から印加された磁場によって磁氣的に縮退が解かれた基底状態準位の内の電子準位の一方の準位に高い確率で遷移し、電子スピン偏極度が高い状態を作成し得る性質を持つ物質である。本発明には、光ポンピング剤としてアルカリ金属原子、例えばセシウム、ルビジウム、ナトリウム等あるいは金属原子、例えば水銀原子、鉛、カドミウムなど、あるいは

準安定状態の単原子分子、例えば放電によって生成された準安定状態ヘリウム原子など、あるいは有機ラジカル、無機ラジカルなどの多原子分子を用いることができる。

【0048】本発明において、光ポンピング剤を導入する方法としては、光ポンピング剤貯蔵容器を加熱し光ポンピング剤を蒸発させながら希ガス及びクエンチャーガスと混合させることが望ましい。

【0049】そして、本発明においては、不均一な温度分布により光ポンピング剤が偏析するのを防ぐため、光ポンピング剤貯蔵容器のほか、下流の配管及びセル全体は均一の温度に保持することが望ましい。この温度は、光ポンピング剤の濃度を制御するために、その飽和蒸気圧を考慮して決めるのが望ましい。

【0050】図2は、この発明における偏極希ガス製造装置のフローセルと励起光と磁力線の配置例を示す図である。フローセルは励起光照射面が平面のものが望ましく、図2においては、直方体型を用いているが、立方体型、円筒状型等の公知のセルいずれも本発明に使用することができるが、特に直方体型で、長軸方向にガスの出入口がある構造が好ましい。

【0051】フローセルの材質には、金属、例えばステンレス、アルミニウム、銅等あるいはガラス、例えば石英、パイレックス、ソーダガラスなど、あるいは樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン、アクリル、塩化ビニル等を用いることができ、セルの一部または全体に光入射用の窓を有する構造が望ましい。この窓には、透過性に優れたガラス例えば石英、パイレックス、ソーダガラスなど、あるいは透明な樹脂、例えばアセテート、ポリエステル、アクリル板等を使用することができ、特にセル全体が石英またはパイレックスのガラスであることが好ましい。

【0052】光ポンピングを行うためには、励起光入射方向と磁力線は垂直あるいはほぼ垂直に配置することが望ましい。この配置で、ガスを流しながら偏極率を向上させるには、ガスの流れの方向が励起光入射方向と磁力線の両者に対して垂直あるいはほぼ垂直になることが最も効果大きい。したがって、本発明においては図2に示すように、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射し、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置した構造が、特に好ましい。

【0053】励起光源には、ランプ、レーザー等を使用することができるが、特にレーザーダイオードが好ましい。励起光源の前面には1/4波長板を配置して直線偏光を円偏光に変換することが望ましい。本発明においては、偏極率を向上させるため、円偏光に変換後レンズで励起光を拡大して照射面全面に照射する励起光をさらに一軸方向に拡大し、セルの励起光入射面全面が照射されることが特に好ましい。レンズは、凹・凸シリンダリカ

ルレンズ組み合わせた、エキシマレーザーを用いることが望ましい。

【0054】セルで偏極された希ガスは、図1に示すように後方の核磁気共鳴検出装置に導入され、核磁気共鳴測定が行われる。ここで用いる核磁気共鳴検出装置は、連続波掃引方式(CW)誘導型の検出装置、パルス方式の誘導検出型の検出装置、RF照射下の光学式検出装置、もしくは、AFMの原理を利用した力検出型検出装置等、いずれの方式でも利用することができるが、特にキセノン-129の偏極率の見積もりを行うための実験では、周波数を固定して静磁場の掃引を行う連続波掃引方式誘導型検出装置がもっとも好ましい。

【0055】従来からの滞留式の希ガス偏極装置においては、パルス方式誘導検出法を適用したくても、緩和時間の長いキセノン-129が飽和する問題があり不適当であった。しかし、本発明における核磁気共鳴検出装置においては、計測に関わる偏極希ガス分子が順次入れ替わっていくので、飽和の影響を受けずに核磁気共鳴信号の計測が可能である。

【0056】

【実施例】以下、本発明の偏極希ガス製造方法は、例えば、図1に例示する装置を用いて説明することができる。

【0057】図1は、装置の全体構成を示すものであり、励起用フローセル(1)、ダイオードレーザー(LD)(2)、1/4波長板(3)、ビーム拡大光学系(4)、希ガス等(5、6)のボンベ、ルビジウムリザーバ(7)、ガス高純度化装置(8、9)、マスフローコントローラー(10、11)、恒温槽(12)、電磁石(13)、核磁気共鳴検出装置(14)などから構成されている。

【0058】希ガス(5)は、日本酸素製の天然同位体比(キセノン-129:26.44%含有)のキセノン(純度99.95%)を、窒素ガス(6)は日本酸素製のSグレード(純度99.9999%)を用い、圧力調整器(16、17)、マスフローコントローラー(MKS社製M-100-11C、M-310-01C)(10、11)によりそれぞれの流量を制御した。その後、ラインで混合され、ガス高純度化装置(8、9)を通し、ルビジウムリザーバー(7)から放出されるルビジウム金属の蒸気に加え、電磁石(13)中に置かれた、石英製の励起用フローセル(1)へ導入された。このとき、ルビジウムサーバー(7)からフローセル(1)にかけては、恒温槽(12)を用いて、100-150℃程度の温度に制御した。

【0059】マスフローコントローラー(10、11)は、希ガスおよびフローセル内の窒素(クエンチャーガス)の流量を制御するためのもので、最大流量・最小制御流量はそれぞれのガスについて、10SCCM・0.2SCCMと1.0SCCM・0.02SCCMを用い

た。

【0060】ガス高純度化装置(8、9)は、二つの方式を併用した。前段には、水分除去用に、ステンレス鋼304製のカラムにモレキュラーシーブ(3Aサイズ)を吸着剤として充填したものに、テープヒーターを巻いて290℃まで加熱し、窒素ガスを0.8m³/hで2日間流して乾燥させたもの(8)を用いた。さらに、酸素や二酸化炭素などの反応性不純物を除くために、後段にはミリポア社製のガス高純度化器(WPRV-200-SI)(9)を用いた。

【0061】ルビジウムリザーバ(7)は、一端を封じた外形寸法12mm、肉厚0.5mmのステンレス鋼304パイプにベローズシール構造のステンレス鋼304製バルブ(15)を取り付けたものを用いた。ルビジウムはフルウチ化学製(純度99.99%)を用い、ガラスアンプルのまま当該リザーバ内部に装着し、到達圧力10⁻⁷Pa台のターボモレキュラーポンプ付きの真空排気装置で到達圧力になるまで1週間程度真空排気を行なった。この時、ルビジウムリザーバのまわりにテープヒーターを装着して約100℃まで加熱を行ない、セル内壁およびガラスアンプルの外側に吸着されていた水等の不純物を除去した。ルビジウムリザーバのテープヒーターを外して室温に戻した後にステンレス鋼304製バルブを閉じ、当該ガスラインのガス高純度化装置とフローセルとの間にT字型継ぎ手を用いて取り付けた。

【0062】電磁石(13)は、真鍮製の枠に銅線を巻いたヘルムホルツコイル型のもので、約0.016Tの静磁場を発生できるものを使用した。中心部に石英製の励起用フローセル(1)(5mm×10mm×40mm)を流れの方向が静磁場と垂直になるように配置した。

【0063】恒温槽(12)は、ルビジウムリザーバからフローセルまでの間のルビジウム蒸気が存在する配管を含む部分全部の温度を均一にするためのものであり、温度調節器により設定値の±0.1℃以内に制御した。フローセル内のルビジウム蒸気圧力は温度の変化により変化するために、一部でも低温部が存在すると偏析してルビジウム蒸気圧力の制御が難しくなるため、全体を均一に保持する必要があるからである。

【0064】励起光には、GaAlAsダイオードレーザー(Optopower社製OPC-D012-795-HBHS)(2)を使用した。発振波長794.7nmのもので、アセンブリ全体での出力は12Wで、5mm×5mm角の平行光ビームである。該ビームを1/4波長板(CVI社製QWPO-795-10-4-R15)(3)を通して回転偏光にした後、凹凸シリンドリカルレンズ組からなるビーム拡大光学系(4)で、一軸方向だけ10倍に拡大した。この5mm×50mmの平行ビームをフローセル(1)の10mm厚さの方向から入射して、偏極操作を行った。フローセルを出

た偏極された混合ガスは、自然冷却され、ルビジウム蒸気を除いた。

【0065】こうして、生成された偏極希ガスを、ガラス管のさらに先に配置した核磁気共鳴検出装置(14)を使って、キセノン-129のNMR信号強度から、その量を測定した。気体のキセノン-129は、一般にスピナー格子緩和時間が長いので、磁化の大きさを見積もるには、速い断熱通過(AFP)NMR法が適している。核磁気共鳴検出装置(14)は、静磁場用電磁石、静磁場掃引用コイル、RF照射用コイル、RF増幅器、NMR検出コイル、増幅器等から構成されている。ここでは、検出器の周波数は、プロトンとキセノン-129共に、7MHzになるよう各部品を調節した。

【0066】次に、偏極希ガスの生成は以下の実験手順によった。まず、準備として乾燥用窒素ラインのバルブを開けて、ガス高純度化装置を通した窒素ガスを約2日間流してフローセルを含む配管内の乾燥および高純度化を行なった。このとき、ガス高純度化装置より下流のガスラインは、リボンヒーターを巻いて、約80℃に温度制御した。また、ルビジウムリザーバのステンレス鋼304製バルブ(15)を最後の4時間は開けてリザーバ内のガス置換を行った。ルビジウムリザーバの肉厚0.5mmのステンレス鋼304パイプを外側からクランプで挟んで、内部のガラスアンプルを破碎し、リザーバ内にルビジウム金属を充填した。この後、ルビジウムリザーバ及び励起用フローセルの温度を制御する恒温槽(12)の電源を入れて94℃で制御を開始した。ルビジウムの蒸気圧は、0℃で 10^{-8} Torr、38.89℃で約 10^{-5} Torr、94℃で 10^{-4} Torrであり、本実施例では94℃即ち、 10^{-4} Torrに設定した。

【0067】次に、乾燥用窒素ラインのバルブを閉じて、キセノンおよび窒素の圧力調整器(16、17)を開け、マスフローコントローラー(10、11)を調節して流量をそれぞれ0.4SCCM、0.02SCCMにした。混合ガスのセル中の滞在時間は、この場合、5分程度と見積もられる。核磁気共鳴検出装置(14)に当該キセノン・窒素混合ガスが到達してから信号レベルを記録した。

【0068】次に、ダイオードレーザー(LD)(2)の電源を入れて円偏光を励起用フローセル(1)に照射し、検出器の出力信号を記録した。確認のために、ダイオードレーザー(2)の電源を断続して、この時の検出器の出力信号を記録した(図3)。一方、偏極キセノンの実験時に用いるガラス管と同一寸法のガラス管に磁化率が既知の水を詰め、検出器に挿入した時に得られる信号を測定したらその値は10mVであった。

【0069】熱平衡時のプロトンと偏極率100%のキセノン-129での信号に寄与するスピンの数の比は、1:730である。この関係を用いて、プロトンとキセノン-129の磁気回転比と同体積の水及び偏極キセノ

ンを使った実験で得られたNMR信号強度から、キセノン-129の偏極率を見積もることができる。図3の信号強度と同体積の水を用いた校正で得られたNMR信号強度とから、キセノン-129の偏極率の最大値として、20%が得られた。

【0070】以上まとめると、本実施形態の偏極希ガス製造装置へ、高出力ダイオードレーザー光を図2に示すような光学系を用いて照射したところ、生成された偏極キセノンの信号強度をモニターして示すNMR検出器の出力波形は図3に示すように、ダイオードレーザー光の強度の時間変化に対応して可逆的に変化した。すなわち、ダイオードレーザー光の強度の増減または断続により偏極キセノンの生成量が制御されること、すなわち、ダイオードレーザー光の照射により、キセノン-129のNMR信号を約10,000倍以上の感度増強ができることが確認された。

【0071】

【発明の効果】本発明は、以上説明したようなものであるから、以下に記載されるような効果を奏する。フローセル内に低圧の希ガスと光ポンピング用触媒さらにクエンチャーガスの混合気体を一方向に流通させると共に、フローセル内には励起光を照射し、かつ磁場を印加することで、連続的に偏極希ガスを安全に製造することが可能である。そして、フローセルの励起光照射面に垂直に磁力線が通過するように磁石を配置し、フローセルに励起光を拡大して照射面全面に平行に照射させ、フローセル内の気体の流通方向に垂直に励起光を照射することで、偏極率を飛躍的に向上させることが可能である。

【0072】また、偏極希ガス製造装置を核磁気共鳴検出装置の前方に有することで、連続的に発生した偏極希ガスを、別容器への移送による偏極率の減少を起こさず短時間で核磁気共鳴検出装置に導入し核磁気共鳴測定することが可能である。さらに、偏極させた希ガスを検出に用いるため、NMR信号の検出感度を偏極させなかった場合の約10,000倍以上に向上でき、核磁気共鳴測定の測定時間の大幅な短縮化や従来不可能であった検出領域の極微小化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における偏極希ガス製造装置を有した核磁気共鳴装置の全体の構成図

【図2】本発明における偏極希ガス製造装置のフローセルと励起光と磁力線の配置例を示す図

【図3】本発明の実施例における偏極希ガス生成実験の結果

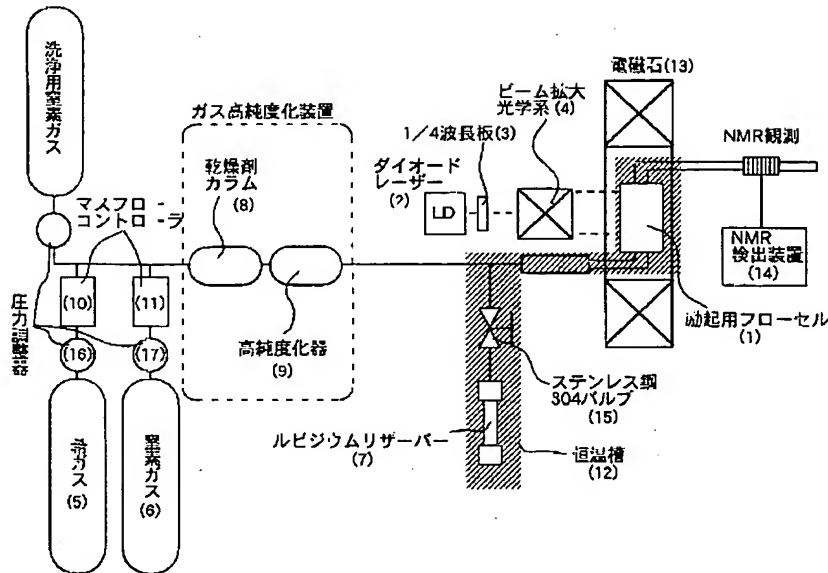
【符号の簡単な説明】

- 1 励起用フローセル
- 2 ダイオードレーザー(LD)
- 3 1/4波長板
- 4 ビーム拡大光学系
- 5 希ガス

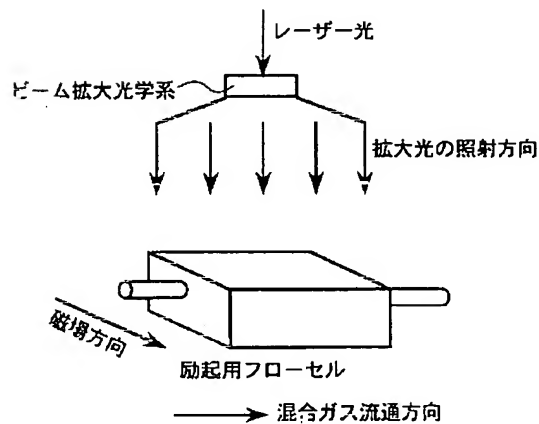
- 6 窒素（クエンチャーガス）
 7 ルビジウムリザーバー
 8、9 ガス高純度化装置
 10、11 マスフローコントローラー
 12 恒温槽

- 13 電磁石
 14 核磁気共鳴検出装置
 15 ステンレス鋼304製バルブ
 16、17 圧力調整器

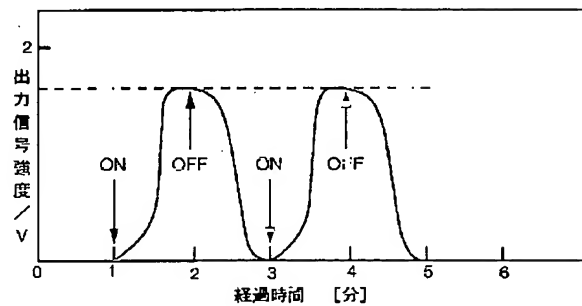
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (71)出願人 597007743
 守谷 哲郎
 茨城県つくば市東2丁目23番地8号
 (72)発明者 服部 峰之
 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
 術院電子技術総合研究所内

- (72)発明者 平賀 隆
 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
 術院電子技術総合研究所内
 (72)発明者 守谷 哲郎
 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
 術院電子技術総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.